




SEMIPERMEABLE MEMBRANE AND ITS PRODUCTION**Publication number:** JP56034329 (B)**Publication date:** 1981-08-10**Inventor(s):****Applicant(s):****Classification:****- international:** C08J9/28; B01D71/40; B01D71/52; C08J9/00; B01D71/00**- European:****Application number:** JP19760102102 19760825**Priority number(s):** JP19760102102 19760825**Also published as:** JP53026777 (A) JP1089353 (C)**Cited documents:** US3880763 (A)**Abstract of JP 53026777 (A)**

PURPOSE:To produce the semipermeable membrane, having continuous hole of uniform diameter in polymer and also, having superior graduation capacity of molecular weight, strength, heat-resisting property and chemical resistance, by polymerizing monomer under the existence of monomer solvent (serve both as precipitant of polymer).

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑨ 特 許 公 報 (B2)

昭56-34329

⑬ Int. Cl. 3

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和56年(1981) 8月10日

B 01 D 13/00

6949-4D

C 08 J 5/18

7415-4F

発明の数 2

(全3頁)

1

2

⑮半透膜およびその製造法

⑯特 願 昭51-102102

⑰出 願 昭51(1976) 8月25日

公 開 昭53-26777

⑱昭53(1978) 3月13日

⑲発 明 者 村上喜昭

高槻市牧田町1319

⑳発 明 者 白根弘美

枚方市香里ヶ丘8-30

㉑出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒代 理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

㉓引用文献

米国特許 3880763 (US, A)

㉔特許請求の範囲

1 モノエチレン系不飽和単量体あるいは非共役関係にある複数個のエチレン系不飽和基を含有する単量体とモノエチレン系不飽和単量体との混合物を、これら単量体の溶剤として作用し、かつこれら単量体から主生成する重合体を膨潤させない沈澱剤の存在下で重合させて得られる多孔性重合体からなる半透膜。

2 モノエチレン系不飽和単量体あるいは非共役関係にある複数個のエチレン系不飽和基を含有する単量体とモノエチレン系不飽和単量体との混合物を、これら単量体の溶剤として作用し、かつこれら単量体から生成する重合体を膨潤させない沈澱剤および光増感剤の存在下で膜状で可視あるいは紫外線を照射して重合させて半透膜を製造する方法。

発明の詳細な説明

本発明は別に使用される半透膜の製造に関するものである。

半透膜はタンパク、ウイルス、バクテリアあるいはコロイド粒子をろ過分離するのに食品工業、

医薬品工業、電子工業あるいは公害防止等広範囲な分野で利用されている。

これ迄用いられて来たのはアセチルセルロース系の膜が主であるが、セルロース膜は耐薬品性、

5 耐熱性、耐加水分解性が低く微生物によっても分解が受けやすいという欠点がある。かかる欠点を克服するため芳香族ポリリミド、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、ポリエチレンテレフタレートその他各種の合成膜の製造が試みられてい

10 る。合成膜の主たる製法はレーブ、スリラジヤンがアセチルセルロース膜の製法で行った様に高分子を溶剤に溶かしゾルのゲルへの転化プロセスを利用したものか、高分子と高分子の非溶剤で抽出可

15 能なものを両者の溶剤に溶かしした後、溶剤を揮発させ製膜した後抽出を行うことによつて多孔性となっている。かかる方法で作った膜は孔の均質性に劣り分子量分離能のすぐれた膜を得るの困難であり、又高分子溶液を作る必要があるため強度

20 向上、耐薬品性、耐熱性向上のため有効な手段である架橋膜の製造が困難であつた。

架橋膜を得る方法としては米国特許 3880763にモノエチレン系不飽和単量体と複数個のエチレン系不飽和単量体の混合物を単量体及び重合体に対する溶剤中で重合することによつて膜を作る方法が記載されているが、孔の形成が良溶媒の除去に基づくものであり、透過性、分子量分離効果にすぐれた膜を得るの困難である。

本発明者らは単量体を単量体の溶剤であり重合体の沈澱剤の存在下で単量体を重合させることによつて重合体中に均一な孔径の連続孔が得られることを見いだした。本発明はかかる知見を基にして分子量分離能、強度、耐熱性、耐薬品性にすぐれた半透膜およびその製造方法を提供するもので

35 ある。本発明は、モノエチレン系不飽和単量体あるいは非共役関係にある複数個のエチレン系不飽和基

3

を含有する単量体とモノエチレン系不飽和単量体との混合物を、これら単量体の溶剤として作用し、かつこれら単量体から生成する重合体を膨潤させない沈澱剤の存在下で重合させて得られる多孔性重合体からなる半透膜、および該モノマーを膜状態で重合させて半透膜を製造する方法である。

本発明における適当なモノエチレン不飽和単量体は、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸3級ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸1,4-ブタンジオール、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル及び上記アクリル酸エステルに対応するメタクリル酸エステルなどのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド-メチルエーテル、N-メチロールメタクリルアミド-メチルエーテル及びN-メチロールメタクリルアミド-n-メチルエーテルなどのアクリル酸アミド及びメタクリル酸アミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニル-n-ブチレート、ビニルラウレート、ビニルステアレートなどの脂肪族カルボン酸のビニルエステル；ビニルイソブチルエーテル、ビニル-n-オクチルエーテルなどのアルコールのビニルエーテル；N-ビニルカプロラクタム、N-メチルカルバミン酸エステルなどのN-ビニル化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン化合物；スチレン、α-メチルスチレン、クロルメチルスチレン、ビニルナフタリンなどのアリールビニル及びアリールビニリデン化合物；アクリロニトリルなどのビニルニトリル、シアノビニリデン化合物；ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、ビニルピロリドンなどの窒素複素環式化合物を有するビニル、ビニリデン化合物のごときものであり、これらは1種または2種以上を併用して使用することができる。

非共役関係にある複数個の不飽和基を有する適当な単量体とは、ジビニルベンゼン、ジビニルピリジン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、

4

フタル酸ジアリル、ジアクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸エチレングリコール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、アクリル酸トリメチロールプロパン、テトラメタクリル酸ペンタエリスリトール、テトラアクリル酸エリスリトール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジアクリル酸テトラエチレングリコール、ジビニルキシレン、ジビニルエチルベンゼン、ジビニルスルホン、グリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、グリコールのモノチオ酸またはジチオ誘導体、及びレゾルシン等のポリビニル酸またはポリアリールエーテル、ジビニルケトン、硫代ジビニル、アクリル酸アリル、マレイン酸ジアリル、フマル酸ジアリル、コハク酸ジアリル、炭酸ジアリル、マロン酸ジアリル、シニウ酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、セバシン酸ジアリル、セバシン酸ジビニル、酒石酸ジアリル、ケイ酸ジアリル、トリカルバリル酸トリアリル、アコニット酸トリアリル、タエン酸トリアリル、リン酸トリアリル、N・N'-メチレンジアクリルアミド、N・N'-メチレンジメタクリルアミド、N・N'-エチレンジアクリルアミド、1,2-ジ(α-メチルメチレンスルホンアミド)エチレン、トリビニルベンゼン、トリビニルナフタレン及びポリビニルアンスラセンなどである。普通、架橋剤として、公知の、特に推奨されるものは次のものを含む。

ジビニルベンゼン及びトリビニルベンゼンの如きポリビニル芳香族炭化水素、ジメタクリル酸エチレングリコールの如きジメタクリル酸グリコールなどであり、これらは1種または2種以上を併用して用いることができる。

沈澱剤は単量体あるいは単量体混合物の溶媒であり均質溶液を生成し、重合体あるいは共重合体に溶媒作用を示さず膨潤させないもので、重合反応条件の下に化学的に不活性なものであればならない。かかる沈澱剤の選択、量の決定は単量体の組成、期待する孔の大きさ、透過量により変化することである。沈澱剤の一般的選択方法は特公昭37-13792号公報に記載されている。

例を示すとアクリル酸エステルを用いる場合には沈澱剤として7以上の炭素原子含量を有するアルキルエステル、ヘプタン、イソオクタンが有効

5

である。スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の場合は正ブタノール、第2級ブタノール、ヘプタン、イソオクタンなどが有効である。沈澱剤は1成分である必要はなく、特に共重合体を得る時には1成分のみで適当な沈澱剤を得ることが難しいことが多い。

重合方法としては反応開始剤として過酸化ベンゾイル、第3級-ブチルヒドロパーオキシドなどの過酸化化合物やアゾジイソブチロニトリル、アゾジイソブチルアミドなどのアゾ触媒を用いた熱重合、ベンゾイル、アゾイソブチロニトリルなどを触媒とした可視、紫外線を用いた光重合、放射線重合などの重合方法が可能である。

本発明においては、低温でしかも短時間で重合が可能であるという点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。

架橋剤としての複数のエチレン系不飽和基を含有する単量体の割合は2%以上50%以下が望ましい。2%以下であると孔径が大なる傾向が強くなり、孔径の均質性が悪くなる。50%以上であると強度的にもろい膜となる。沈澱剤の単量体に対する比率は、単量体あるいは単量体混合物1に対し、0.1から1.0の範囲が望ましく、これ以下で十分な透過量を得られる沈澱剤では孔径が大き過ぎることが多く、これ以上では膜の収縮が大きくなり取扱上好ましくない。触媒量は単量体あるいは単量体混合物の重量に対し0.01~3%である。

膜状物質を得る方法としては、膜状に単量体を流延した後重合する方法、塊状に重合した後膜状に切断する方法等がある。

重合が終了した時点ですでに安定な孔が形成されているので沈澱剤を揮発あるいは溶媒で抽出することによって半透膜を得ることができる。

以上の説明によつて明らかな様に単量体の組成、沈澱剤の種類、量を決定すれば再現性良く均質な孔を有する半透膜を得ることができ、又架橋剤の導入が容易であるので強度、耐熱性、耐薬品性にすぐれた半透膜を製造することができる。

かかる半透膜はタンパク、ウイルス、バクテリアあるいはコロイド粒子をろ過分離する必要がある食品工業、医薬品工業、電子工業あるいは公害防止関連等広範囲の工業的用途に適したものである。

6

実施例 1

アクリロニトリル2.4g、2-ハイドロキシエチルメタクリレート0.8g、ジエチレングリコールメタクリレート0.8gの溶液に沈澱剤としてジメチルスルホキシド0.4g、トルエン2.6gを加え、反応開始剤としてベンゾフェノン0.04gを加えた。0.15mmのスペーサーをはさんだガラス板の間に上記混合溶液を注入し、30分間紫外線照射を行った。

重合後膜をとりだし水中乾燥によつて沈澱剤を除去した。

得られた膜の厚み0.1mm、10kg/cm²のもとの水透過性1500gfd、バブリングポイント15気圧であつた。

得られた膜を通常実験室にて使用される連続水限外ろ過装置(有効膜面積13cm²)に装着して限外ろ過性のテストをおこなつた。実験条件とテスト結果は次の通りであつた。

条件圧力2kg/cm²、液温25℃、溶質濃度いずれも0.1重量%、送水速度270cc/min

実験結果

物質名	分子量	排除率(%)
牛血清アルブミン	67000	100
ペプシン	35000	100
トリプシン	20000	52
バクトラン	1500	9
ブロム・クレゾール・グリーン	690	0

実施例 2

2-ハイドロキシエチルメタクリレート3.2g、ジエチレングリコール0.8gの溶液に沈澱剤としてジオキサン1.7g、ヘプタン0.3gを加え反応開始剤としてベンゾフェノン0.04gを加えた。0.15mmのスペーサーをはさんだガラス板の間に上記混合溶液を注入し30分間紫外線照射を行った。

重合後膜をとりだし、水中乾燥によつて沈澱剤を除去した。

得られた膜の厚みは0.15mm、圧力10kg/cm²のもとの水透過性1000gfd、バブリングポイント15気圧であつた。